

**«ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ» КЛОЗО-КАРБАУНДЕКАБОРАТА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИС(ТРИФЕНИЛФОСФИН)РУТЕНИЙДИХЛОРИДА**

В.Е. Коноплев, М.В. Тачаев, Е.А. Улюкина

Виталий Евгеньевич Коноплев*, Максим Владимирович Тачаев, Елена Анатольевна Улюкина
Кафедра инженерной химии, Российский государственный аграрный университет -
МСХА им. К.А. Тимирязева, ул. Тимирязевская, 49, Москва, Российская Федерация, 127550
E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

В настоящей работе ставились задачи не только исследовать новые перспективные методы, приводящие к глубокой структурной перестройке карборанов и металлокарборанов, но и попытаться зафиксировать, выделить и охарактеризовать промежуточные соединения. При этом значительное внимание в работе уделено образующимся в процессе реакций так называемым «антиуэйдовским» кластерам, электронное строение которых не соответствует их реально наблюдаемой геометрии. В работе показано, что взаимодействие 11-вершинного моноуглеродного клозо-карбаундекаборана с трис(трифенилфосфин)рутенийдихлоридом приводит к серии новых металлокарборановых комплексов. Впервые на примере рутениевого комплекса удалось проконтролировать процесс «полиэдрического сжатия» карборана $\{CB10\} \rightarrow \{RuCB10\} \rightarrow \{RuCB9\} \rightarrow \{RuCB8\} \rightarrow \{RuCB6\}$, а также экспериментально подтвердить каждую стадию всего процесса. В результате реакции были выделены кластеры классического типа и электронодефицитные, имеющие 2n скелетных электронов, изоклозо-/гиперклозо-рутенакарбораны $\{RuCB8\}$, $\{RuCB9\}$. Найдено, что взаимодействие клозо-карбаундекабората тетраметиламмония с трис(трифенилфосфин)рутенийдихлоридом протекает в несколько стадий. Первый промежуточный 12-вершинный кластер образуется при перемешивании исходных реагентов в гетерогенных условиях (метанол-ТГФ, K_2CO_3 , хлорид триэтилбензиламмония) при комнатной температуре в течение 10 ч. При перемешивании полученного комплекса в смеси растворителей метанол-ТГФ в течение 7 дней при 20 °С наблюдался его почти количественный переход в 11-вершинный рутенакарборан. Дальнейшая трансформация с образованием 10-вершинного изоклозо-рутенакарборана происходит при кипячении метанольного раствора этого комплекса в течение 15 мин. При кипячении же комплекса в метаноле в течение 8 ч был получен еще один неординарный по своей структуре металлокарборан, относящийся к редким 8-вершинным пилео-кластерам с надстроенной над треугольной гранью борной вершиной.

Ключевые слова: карборан, металлокарборан, комплекс рутения, кластер, комплекс, клозо, изоклозо, пилео

**"POLYHEDRAL CONTRACTION" OF TETRAMETHYLAMMONIUM
CLOSO-CARBOUNDECABORATE UNDER ACTION
OF TRIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)RUTHENIUM DICHLORIDE**

V.E. Konoplev, M.V. Tachev, E.A. Ulyukina

Vitalii E. Konoplev*, Maxim V. Tachev, Elena A. Ulyukina
Engineering Chemistry Department, Russian Timiryazev State Agrarian University, Timiryazevskaya st., 49,
Moscow, 127550, Russia
E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

In this paper the objectives were not only to investigate new promising methods leading to a deep structural rearrangement of carboranes and metallacarboranes but also to try to fix, to isolate and to characterize the intermediates. At the same time considerable attention is paid to

the so-called "anti-wade" clusters formed during the reactions, the electronic structure of which does not correspond to their actually observed geometry. It is shown that the interaction of 11-vertex monocarbon closo-carbundeceborane with tris(triphenylphosphine)ruthenium dichloride leads to a series of new metallacarborane complexes. For the first time it was possible to control the process of "polyhedral contraction" of carborane {CB10} → (RuCB10) → {RuCB9} → {RuCB8} → {RuCB6} on the example of ruthenium complex and also to confirm experimentally each stage of the whole process. As a result of the reaction clusters of classical type and electron-deficient isocloso-/hypercloso-rutenacarborans {RuCB8}, {RuCB9} with 2n skeletal electrons were isolated. It is found that the interaction of tetramethylammonium closo-carbundeceborate with tris(triphenylphosphine)ruthenium dichloride proceeds in several stages. The first intermediate 12-vertex cluster is formed by mixing the initial reagents under heterogeneous conditions (methanol-THF, K₂CO₃, triethylbenzylammonium chloride) at room temperature for 10 hours. When the resulting complex is stirred in a mixture of methanol-THF solvents for 7 days at 20 °C, its almost quantitative transition to 11-vertex rutenacarborane was observed. Further transformation with the formation of a 10-vertex isocloso-rutenacarborane occurs when the methanol solution of this complex is boiled for 15 minutes. When the complex is boiled in methanol for 8 hours we obtained another extraordinary metallacarborane belonging to the rare 8-vertex pileo-clusters with a boron vertex built over the triangular face.

Key words: carborane, metallacarborane, ruthenium complex, cluster, complex, closo, isocloso, pileo

Для цитирования:

Коноплев В.Е., Тачаев М.В., Улюкина Е.А. «Полиэдрическое сжатие» клозо-карбаундекабората тетраметиламмония под действием трис(трифенилфосфин)рутенийдихлорида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 26–32

For citation:

Konoplev V.E., Tachaev M.V., Ulyukina E.A. "Polyhedral contraction" of tetramethylammonium closo-carbundeceborate under action of tris(triphenylphosphine)ruthenium dichloride. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.], 2020. V. 63. N 5. P. 26–32

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии металакарборанов происходит главным образом в направлении создания новых типов моно- и полиядерных металакарборановых кластеров, обычно с использованием реакций «полиэдрического расширения» [1, 2], или путем модифицирования органических и/или неорганических лигандов, входящих в их состав [3]. При этом строение и состав самих карборановых лигандов в комплексах обычно не меняется, не считая внедрения нового металла в полиядерные соединения или функционализации моноядерных комплексов за счет побочных или прямых реакций, например, электрофильного замещения [4, 5].

Другие типы реакций, приводящие к изменению кластерной геометрии металакарборанов, внутримолекулярным политопным или скелетным перегруппировкам, исследуются достаточно редко, поскольку обычно происходят в специфических, часто весьма жестких условиях, например, под действием сильных оснований или одноэлектронных восстановителей, в процессе высокотемпературного термолита или более мягкого термолита, но исключительно для стерически затрудненных комплексов [6, 7]. В этих же условиях

иногда происходят и реакции «полиэдрического сжатия» с отрывом остовных борсодержащих фрагментов и образованием новых комплексов с меньшим количеством вершин, которые также относятся к процессам структурной перестройки металакарборановых кластеров. Информация о таких реакциях, в которых в результате термолита или других реакций происходил отрыв в основном одного или, в редких случаях, двух ВН-фрагментов от исходного *нидо-/клозо-*карборана или *клозо-*металакарборана, была ограничена всего несколькими публикациями [8-11].

Целью настоящей работы явилось не только исследование и развитие новых перспективных методов, приводящих к глубокой структурной перестройке карборанов и металакарборанов, но и попытка зафиксировать, выделить и охарактеризовать промежуточные соединения. При этом значительное внимание в работе уделено образующимся в процессе реакций металакарборанам, обладающим свойствами, нехарактерными для дельтаэдрических каркасных структур, а именно так называемым «антиуэйдовским» кластерам, электронное строение которых не соответствует их реально наблюдаемой геометрии.

Ранее нашей группой было показано, что некоторые карбораны могут претерпевать «полиэдрическое сжатие» при действии на них электронодефицитных комплексов осмия [12] или рутения [13]. При получении кластеров с меньшим, по сравнению с исходным карбораном, числом вершин нам удавалось зафиксировать промежуточные соединения, которые могли подтвердить ступенчатую деградацию каркаса только на примере одной серии осмакарборанов [14], где в качестве модельного соединения для исследования реакции такого типа был выбран стереохимически нежесткий карборан $[\text{клозо-СВ}_{10}\text{H}_{11}]^+[\text{Me}_4\text{N}]^+$ (**1**) [15].

В данной работе нам впервые удалось проконтролировать процесс трансформации рутенакарборана в реакции «полиэдрического сжатия», а также экспериментально подтвердить каждую стадию этого процесса.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакции проводили в атмосфере аргона, с использованием абсолютных растворителей, приготовленных по стандартным методикам. Выделение продуктов методом колоночной хроматографии и их очистку кристаллизацией осуществляли на воздухе. Для хроматографирования использовали силикагель марки Merck 63-210 мкм (Aldrich). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AMX-400» (^1H 400,13 МГц; ^{31}P 161,98 МГц; ^{11}B 128,33 МГц; ^{13}C 100,51 МГц), используя TMS в качестве внутреннего стандарта, а также 85% H_3PO_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в качестве внешних стандартов соответственно. Исходный *клозо*-карбаундекаборат аммония (**1**) получали по методу [16], трис(трифенилфосфин)рутенийдихлорид (**2**) – по методу [17].

Взаимодействие $[\text{клозо-СВ}_{10}\text{H}_{11}]^+[\text{Me}_4\text{N}]^+$ (**1**) с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**2**)

К раствору **1** (86 мг, 0,42 ммоль) и **2** (364 мг, 0,38 ммоль) в 20 мл смеси растворителей метанол/ТГФ (1:1) добавили K_2CO_3 (100 мг, 0,72 ммоль) и триэтилбензиламмония хлорид (ТЕВАС) (96 мг, 0,42 ммоль). Смесь перемешивали в течение 10 ч при комнатной температуре (20 °С). Растворитель отогнали в вакууме и образующийся маслообразный остаток хроматографировали на колонке с силикагелем хлористым метиленом. Оранжевая полоса ($R_f = 0,46$) содержала комплекс **3** (80 мг, 24%).

2-Н-2,2-(PPh₃)₂-3,6,7,8-(OMe)₄-клозо-2,1-RuCB₁₀H₇ (3**)**. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2529 (В-Н); 2052 (Ru-Н). $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ ЯМР (400,13 МГц, C_6D_6): 7,45-7,12 м., 30Н (H_{Ph}); 4,71, 1Н ($\text{CH}_{\text{карб}}$); 4,01 уш. с., 2Н

(ВН); 3,68 уш. с., 1Н (ВН); 3,54 с., 6Н (OMe); 3,34 с., 6Н (OMe); 2,87 уш. с., 2Н (ВН); 1,09 уш. с., 1Н (ВН); -10,48 уш. т. $^2J(\text{P},\text{H}) = 24$ Гц (H_{Ru}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161,98 МГц, C_6D_6): 45,3 с., 2P. ^{11}B ЯМР (128,33 МГц, C_6D_6): 22,7 с., 2В; 10,3 с., 2В; -4,0 д., 2В, $^1J(\text{B},\text{H}) \sim 160$ Гц; -10,5 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) \sim 150$ Гц; -15,0 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) \sim 150$ Гц; -22,5 д., 2В, $^1J(\text{B},\text{H}) \sim 140$ Гц. Для $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{B}_{10}\text{O}_4\text{RuP}_2$ вычислено: $M = 877,8$. Найдено: m/z 878,1 $[\text{M}]^+$.

«Полиэдрическое сжатие» комплекса **3**

Раствор **3** (52 мг, 0,060 ммоль) в 35 мл метанола перемешивали в течение 7 сут. Растворитель отогнали в вакууме, и образующийся продукт чистили на короткой колонке с силикагелем в CH_2Cl_2 . Собрали 46 мг (91%) оранжевого продукта **4**.

1-Н-1,1-(PPh₃)₂-3,4,7-(OMe)₃-изоклозо-1,2-RuCB₉H₇ (4**)**. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2528 (В-Н); 2055 (Ru-Н). ^1H ЯМР (400,13 МГц, CD_2Cl_2): 9,01, уш. д., $^3J(\text{P},\text{H}) = 18$ Гц, 1Н ($\text{CH}_{\text{карб}}$); 7,71-7,10 м., 30Н (H_{Ar}); 3,44 с., 3Н (OMe); 2,98 с., 3Н (OMe); 2,45 с., 3Н (OMe); -7,21 д. д., 1Н, $^2J(\text{P}^{\text{a}},\text{H}) = 24$ Гц, $^2J(\text{P}^{\text{b}},\text{H}) = 39$ Гц (H_{Ru}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161,98 МГц, CD_2Cl_2): 21,2 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 11$ Гц; 19,4 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 11$ Гц. ^{11}B ЯМР (128,33 МГц, CD_2Cl_2): 78,7 с., 1В (В-3); 12,6 с., 1В (В-4(7)); 11,4 с., 1В (В-7(4)); 10,8 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 148$ Гц; 6,1 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 142$ Гц; 5,2 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 142$ Гц; 1,8 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 140$ Гц; -1,1 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 145$ Гц; -8,1 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 131$ Гц. Для $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{B}_9\text{O}_3\text{RuP}_2$ (836,1) вычислено (%): С, 57,46; Н, 5,67; В, 11,64; Ru, 12,09; P, 7,41. Найдено (%): С, 57,32; Н, 5,61; В, 11,59; Ru, 12,18; P, 7,48.

«Полиэдрическое сжатие» комплекса **4**

Раствор **4** (38 мг, 0,045 ммоль) в 50 мл метанола перемешивали при кипении в течение 15 мин. Растворитель отогнали в вакууме, и образующийся маслообразный продукт хроматографировали на колонке с силикагелем в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{н-гексан}$ (3:1). Желтая полоса ($R_f = 0,58$) содержала комплекс **5** (35 мг, 98%).

1-Н-1,1-(PPh₃)₂-4,7-(OMe)₂-изоклозо-1,2-RuCB₈H₇ (5**)**. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2532 (В-Н); 2045 (Ru-Н). ^1H ЯМР (400,13 МГц, CDCl_3): 9,31 д., $^3J(\text{P},\text{H}) = 12$ Гц, 1Н ($\text{CH}_{\text{карб}}$); 7,71-6,79 м., 30Н (H_{Ar}); 3,33 с., 3Н (OMe); 3,12 с., 3Н (OMe); -7,01 д. д., 1Н, $^2J(\text{P}^{\text{a}},\text{H}) = 22$ Гц, $^2J(\text{P}^{\text{b}},\text{H}) = 31$ Гц (H_{Ru}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161,98 МГц, CDCl_3): 31,4 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 15$ Гц; 26,7 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 15$ Гц. ^{11}B ЯМР (128,33 МГц, CDCl_3): 87,1 с., В (В-4); 86,4 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 116$ Гц (В-3); 20,8 с., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 130$ Гц; 14,8 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 141$ Гц; 11,1 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 135$ Гц; 4,9 с., 1В (В-7); -22,3 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 135$ Гц; -24,4 д., 1В, $^1J(\text{B},\text{H}) = 134$ Гц. Для $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{O}_2\text{RuP}_2$ вычислено: $M = 794,1$. Найдено: m/z 794,6 $[\text{M}]^+$.

«Полиэдрическое сжатие» комплекса 5

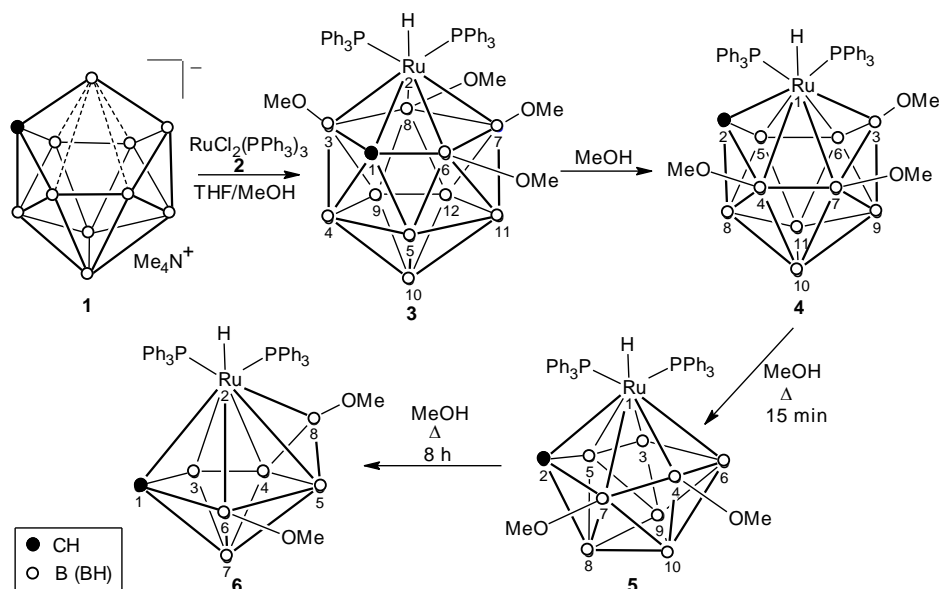
Раствор **5** (30 мг, 0,038 ммоль) в 50 мл метанола перемешивали при кипении в течение 8 ч. Растворитель отогнали в вакууме, и образующийся маслообразный продукт хроматографировали на колонке с силикагелем в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -гексан (3:1). Желтая полоса ($R_f = 0,35$) содержала комплекс **6** (25 мг, 84%).

2-Н-2,2-(PPh₃)₂-3,8-(OMe)₂-палео-2,1-RuCB₆H₅ (6). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2520 (B-H); 2060 (Ru-H). ЯМР ^1H (400,13 МГц, CD_2Cl_2): 7,30-6,97 м., 35H (H_{Ph}); 4,24 с., 3H (OMe); 2,96 с., 3H (OMe); -9,84 уш. т., 1H, $^2J(\text{H,P}) = 24$ Гц (H_{Ru}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (161,98 МГц, CD_2Cl_2): 46,2 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 10$ Гц; 46,0 д., 1P, $^2J_{\text{AB}} = 10$ Гц. ^{11}B ЯМР (160,46 МГц, CD_2Cl_2): 67,5 с., 1B (B-8); 33,7 с., 1B (B-3); 24,1 уш. с., 1B [B-6 (7)]; 14,0 д., 1B, $^1J(\text{B,H}) = 147$ Гц [B-7 (6)]; -26,3 д., 1B, $^1J(\text{B,H}) = 149$ Гц [B-4 (5)]; -30,1 д.,

$^1J(\text{B,H}) = 147$ Гц, 1B [B-5 (4)]. Для $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{B}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ вычислено: $M = 770,6$. Найдено: m/z 771,3 $[\text{M}]^+$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найдено, что взаимодействие карборана **1** с трис(трифенилфосфин)рутенийдихлоридом $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) протекает в несколько стадий. Первый промежуточный продукт **3** образуется при перемешивании исходных реагентов в гетерогенных условиях (метанол-ТГФ, K_2CO_3 , ТЕВАС) при комнатной температуре в течение 10 ч (данные условия применялись ранее для синтеза других металлоорганических соединений [18, 19]). Комплекс **3** был выделен в индивидуальном состоянии и охарактеризован спектрами ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР и масс-спектром. При перемешивании **3** в смеси растворителей метанол-ТГФ в течение 7 дней при 20 °С наблюдался его почти количественный переход в рутенакарборан **4**.



Дальнейшая трансформация **4** с образованием 10-вершинного *изоклозо*-рутенакарборана **5** происходит при кипячении метанольного раствора этого комплекса в течение 15 мин.

При кипячении комплекса **5** в метаноле в течение 8 ч был получен еще один неординарный по своей структуре металлакарборан, относящийся к редким 8-вершинным *палео*-кластерам с надстроенной над треугольной гранью борной вершиной. Методом колоночной хроматографии было выделено соединение 2-Н-2,2-(PPh₃)₂-3,8-(OMe)₂-палео-2,1-RuCB₆H₅ (**6**), которое, как видно из его кластерного строения, имеет на две борные вершины меньше по сравнению с исходным рутенакарбораном **5**. Следует отметить, что ранее не

удавалось провести постадийно настолько глубокую деградацию карборанового ядра с отщеплением в итоге 4 атомов бора.

Начиная с комплекса **3**, происходит отщепление борных вершин от карборанового лиганда, причем именно тех, которые связаны с метокси-группами: B(3) в комплексе **3**, затем B(3) в комплексе **4**. Роль реагента **2** в данной реакции сводится, прежде всего, к его координированию на первой стадии одной из пентагональных CB_4 -граней карборана **1**, что оказывается возможным благодаря стереохимической нежесткости исходного кластера. Нужно отметить, что ни на одной стадии не происходит реакция *орто*-циклобо-

рирования с участием одной из фенильных групп трифенилфосфинового лиганда, связанного с атомом рутения, и одного из атомов бора карборанового лиганда, как это наблюдалось в случае «полиэдрического сжатия» соответствующих осмакарборанов [14], где мостиковая фенильная группа в комплексах сохранялась во всех продуктах реакции.

Следует также отметить, что стадия деборирования комплекса **4** в отличие от аналогичного комплекса осмия [14] не сопровождается процессом метоксилирования, что приводит к образованию единственного продукта **5**.

Строение рутенакарборана **3** было определено с помощью спектроскопии $^1\text{H}/^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР. В спектре ^1H ЯМР комплекса **4** четыре MeO-группы проявляются в виде двух сигналов (δ 3.34 м.д. и 3.54) с общей интенсивностью 12H, что свидетельствует об их попарной эквивалентности и, следовательно, расположении у атомов В(3), В(6) и В(7), В(8) (две группы находятся в α - и две – в β -положении относительно углеродного атома). Сигнал атома водорода СН фрагмента карборанового лиганда (δ 4,71 м.д.) находится в обычной области для икосаэдрических металакарборанов. В спектре ^1H ЯМР сигнал терминального гидрида имеет вид уширенного триплета с $^2J(\text{P},\text{H}) = 24$ Гц (δ -10,48 м.д.), а в спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР наблюдается лишь один синглетный сигнал (δ 45,3 м.д.) от двух эквивалентных PPh_3 -лигандов, связанных с атомом металла. В спектре ^{11}B ЯМР в соответствии с симметрией C_s присутствуют 6 сигналов в интервале δ от -23 до +23 м.д. с относительными интенсивностями 1:1:2:2:2:2 (четыре сигнала являются синглетными, что подтверждает присутствие четырех заместителей).

Моноядерный 11-вершинный рутенакарборан **4** относится к электронодефицитным $2n$ -кластерам «антиуэйдовского» типа и имеет 22 скелетных электрона, т.е. на 2 электрона меньше, чем это определяется из его *клозо* строения. Данный комплекс является примером 11-вершинного *изоклозо*-металакарборана. Структура **4** основана на фрагменте $\{\text{RuCB}_9\}$ с геометрией октадекаэдра. В структуре **4** существуют два коротких расстояния от атома Ru(1) до С(2) и В(3) с кластерным координационным числом 4 и четыре обычных – до атомов В(4), В(5), В(6) и В(7) с координационным числом 5.

В спектрах ^{11}B ЯМР комплекса **4** наблюдаются сигналы в интервале δ -8 – +79 м.д., вклю-

чая один слабополюсный синглетный сигнал (δ 78,7 м.д.), соответствующий атому В(3), имеющему низкое кластерное координационное число. Спектр ^1H ЯМР подтверждает наличие терминального гидрида. Этот сигнал (δ -7,21 м.д.) представляет собой дублет дублетов с константой спин-спинового взаимодействия $^2J(\text{P}^a,\text{H}) = 24$ Гц и $^2J(\text{P}^b,\text{H}) = 39$ Гц. Сигнал атома водорода карборановой СН группы проявляется в слабом поле с δ 9,09 м.д. и имеет форму уширенного синглета. Спектры $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР также хорошо согласуются со строением комплекса **4**.

Рутенакарборан **5** относится к 10-вершинному *изоклозо*-кластеру. Комплексы близкого строения были получены в работе [13]. Из анализа спектров ^1H , ^{31}P и $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР **5** можно сделать вывод о том, что рутенакарборан содержит две метокси-группы в положениях 4 и 7. В спектре ^1H ЯМР дублетный сигнал атома водорода карборановой СН группы **5**, также как и для всех других комплексов этого типа проявляется в слабом поле с δ 9,38 м.д. [$^3J(\text{P},\text{H}) = 12$ Гц]. В спектрах ^1H ЯМР сигнал терминального гидрида с δ -7,01 м.д. имеет форму уширенного дублета дублетов с $^2J(\text{P}^a,\text{H}) \sim 22$ Гц и $^2J(\text{P}^b,\text{H}) \sim 31$ Гц.

Соединение **6** было отнесено к группе *пи-лео*-комплексов на основании сравнительного анализа спектров ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР, масс-спектров и соответствующих спектров единственного известного незамещенного по углероду аналога 2,2-(PPh_3)₂-Н-3,6,8-(OMe)₃-*пи-лео*-2,1-RuCB₆H₄, ранее полученного и охарактеризованного структурно в работе [20]. В комплексе **6**, имеющем две MeO-группы, симметрия отсутствует. Поэтому в спектре ^{11}B ЯМР проявляются 6 сигналов, каждый интенсивностью в 1В. Из них два сигнала являются синглетными, что свидетельствует о двух MeO-заместителях, связанных с карборановым лигандом. Один сигнал от атома В(8) проявляется в значительно более слабом поле, чем остальные. В спектре $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР **6** присутствуют два дублетных сигнала с δ 31,4 и 26,7 м.д. с $^2J(\text{P},\text{P}) = 15$ Гц. В соответствии с этим в спектре ^1H ЯМР гидридный сигнал проявляется в виде уширенного дублета дублетов с константами спин-спинового взаимодействия $^2J(\text{P}^a,\text{H}) = 22$ Гц и $^2J(\text{P}^b,\text{H}) = 31$ Гц.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе на примере комплексов рутения удалось показать, что не-

которые карбораны могут претерпевать «полиэдрическое сжатие». При получении кластеров с меньшим, по сравнению с исходным карбораном, числом вершин были зафиксированы промежуточные соединения, которые подтвердили ступен-

чатую деградацию каркаса. Все интермедиаты были выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы с помощью спектроскопии ^1H , ^{31}P и ^{11}B ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S., Strelkova T.V., Kudinov A.R. First metallocarborane ethene complex [1,8-Me₂-2,2-(C₂H₄)₂-7-SMe₂-2,1,8-IrC₂B₉H₈] and its reaction with iodine. *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 805. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.022.
2. Pisareva I.V., Konoplev V.E., Petrovskii P.V., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Chizhevsky I.T. Synthesis and characterization of novel monocarbollide exo-closo-(π-arene)biruthenacarboranes [(PPh₃)_mClRu(η⁶-C₆H₅R)Ru'CB₁₀H_{11-n}(OMe)_n] (where R = H, m = 2, n = 1; R = μ-PPh₂, m = 1, n = 0, 1). *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 6228-6237. DOI: 10.1021/ic0497883.
3. Коноплев В.Е., Долгушин Ф.М., Писарева И.В., Леменовский Д.А., Чижевский И.Т. Неожиданное образование 1-(η⁶-arene)-3-(C₇H₉CH₂O)-isonido-1,2,4-RuC₂B₈H₉ кластеров с нортрицикленовым фрагментом в карборановом лиганде при взаимодействии 1,1,3-(PPh₃)₃-1-H-1,2,4-RuC₂B₈H₉ с 2-(гидроксиметил)норборнадиеном в ареновых растворителях. *Изв. АН, Сер. хим.* 2003. Т. 52. № 12. С. 2587-2594. DOI: 10.1023/B:RUCB.0000019893.92029.55.
4. Брегадзе В.И., Тимофеев С.В., Сиваев И.Б., Лобанова И.А. Реакции замещения при атомах бора в металлкарборанах. *Усп. химии.* 2004. Т. 73. С. 470-491. DOI: 10.1070/RC2004v073n05ABEH000868.
5. Buades A.B., Sanchez Arderiu V., Olid-Britos D., Viñas C., Sillanpää R., Haukka M., Fontrodona X., Paradinas M., Ocal C., Teixidor F. Electron accumulative molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2957-2970. DOI: 10.1021/jacs.7b12815.
6. Dolgushin F.M., Kostukovich A.Y., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. Cluster rearrangement of isonido-ruthenacarboranes [1-(η⁶-1,4-Me₂C₆H₄)-3(6)-Cl-isonido-1,2,4-RuC₂B₈H₉] under thermal conditions. *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 751. P. 493-500. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.10.024.
7. Bakardjiev M., Štíbr B., Holub J., Grüner B., Padělková Z., Růžička A. Three isomers of aryl-substituted twelve-vertex ferratricarbollides. *Organometallics.* 2013. V. 32. N 2. P. 377-379. DOI: 10.1021/om3011118.
8. Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Shvydkiy N.V., Kudinov A.R. Polyhedral rearrangements in the complexes of rhodium and iridium with isomeric carborane anions [7,8-Me₂-X-SMe₂-7,8-nido-C₂B₉H₈]- (X = 9 and 10). *Organometallics.* 2017. V. 36. N 4. P. 791-800. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00858.
9. Pisareva I.V., Dolgushin F.M., Tok O.L., Konoplev V.E., Suponitskii K.Yu., Chizhevsky I.T. Small metallocarborane closo-C₂B₄H₆Ru(PPh₃)₂HCl formed from nido-5,6-C₂B₈H₁₂ by ruthenium-mediated polyhedral contraction. *Organometallics.* 2001. V. 20. P. 4216-4220. DOI: 10.1021/om010110u.
10. Konoplev V.E., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A., Petrovskii P.V., Tok O.L., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T. Facile prepa-

REFERENCES

1. Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Ikonnikov N.S., Strelkova T.V., Kudinov A.R. First metallocarborane ethene complex [1,8-Me₂-2,2-(C₂H₄)₂-7-SMe₂-2,1,8-IrC₂B₉H₈] and its reaction with iodine. *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 805. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.12.022.
2. Pisareva I.V., Konoplev V.E., Petrovskii P.V., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Chizhevsky I.T. Synthesis and characterization of novel monocarbollide exo-closo-(π-arene)biruthenacarboranes [(PPh₃)_mClRu(η⁶-C₆H₅R)Ru'CB₁₀H_{11-n}(OMe)_n] (where R = H, m = 2, n = 1; R = μ-PPh₂, m = 1, n = 0, 1). *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 6228-6237. DOI: 10.1021/ic0497883.
3. Konoplev V.E., Dolgushin F.M., Pisareva I.V., Vorontsov E.F., Chizhevsky I.T., Lemenovskii D.A. Unexpected formation of clusters with a nortricyclic-containing carborane ligand, 1-(η⁶-arene)-3-(C₇H₉CH₂O)-isonido-1,2,4-RuC₂B₈H₉, in the reaction of 1,1,3-(PPh₃)₃-1-H-1,2,4-RuC₂B₈H₉ with 2-(hydroxymethyl) norbornadiene in arene solvents. *Russ. Chem. Bull.* 2003. V. 52. N 12. P. 2732-2739. DOI: 10.1023/B:RUCB.0000019893.92029.55.
4. Bregadze V.I., Timofeev S.V., Sivaev I.B., Lobanova I.A. Substitution reactions at boron atoms in metallocarboranes. *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. N 5. P. 433-453. DOI: 10.1070/RC2004v073n05ABEH000868.
5. Buades A.B., Sanchez Arderiu V., Olid-Britos D., Viñas C., Sillanpää R., Haukka M., Fontrodona X., Paradinas M., Ocal C., Teixidor F. Electron accumulative molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 2957-2970. DOI: 10.1021/jacs.7b12815.
6. Dolgushin F.M., Kostukovich A.Y., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T. Cluster rearrangement of isonido-ruthenacarboranes [1-(η⁶-1,4-Me₂C₆H₄)-3(6)-Cl-isonido-1,2,4-RuC₂B₈H₉] under thermal conditions. *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 751. P. 493-500. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.10.024.
7. Bakardjiev M., Štíbr B., Holub J., Grüner B., Padělková Z., Růžička A. Three isomers of aryl-substituted twelve-vertex ferratricarbollides. *Organometallics.* 2013. V. 32. N 2. P. 377-379. DOI: 10.1021/om3011118.
8. Vinogradov M.M., Nelyubina Y.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Shvydkiy N.V., Kudinov A.R. Polyhedral rearrangements in the complexes of rhodium and iridium with isomeric carborane anions [7,8-Me₂-X-SMe₂-7,8-nido-C₂B₉H₈]- (X = 9 and 10). *Organometallics.* 2017. V. 36. N 4. P. 791-800. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00858.
9. Pisareva I.V., Dolgushin F.M., Tok O.L., Konoplev V.E., Suponitskii K.Yu., Chizhevsky I.T. Small metallocarborane closo-C₂B₄H₆Ru(PPh₃)₂HCl formed from nido-5,6-C₂B₈H₁₂ by ruthenium-mediated polyhedral contraction. *Organometallics.* 2001. V. 20. P. 4216-4220. DOI: 10.1021/om010110u.
10. Konoplev V.E., Pisareva I.V., Lemenovskii D.A., Petrovskii P.V., Tok O.L., Dolgushin F.M., Chizhevsky I.T. Facile prepa-

- ration of chloro-cage-substituted 11-vertex 1-(η^6 -arene)-isonido-1,2,4-ruthenacarboranes from $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ and nido-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ in arene solvents. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2002. V. 67. N 7. P. 936-948. DOI: 10.1135/cccc20020936.
11. **Buckner S.W., Fischer M.J., Jelliss P.A., Luo R., Minter S.D., Rath N.P., Siemiarz A.** Dual fluorescence from an isonido ReIII rhenacarborane phosphine complex, [7,10- μ -H-7-CO-7,7-(PPh_3)₂-isonido-7,8,9- $\text{ReC}_2\text{B}_7\text{H}_9$]. *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. N 18. P. 7339-7347. DOI: 10.1021/ic061071n.
 12. **Konoplev V.E., Pisareva I.V., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Franken A., Kennedy J.D., Chizhevsky I.T.** Ten-vertex osmamonocarboranes via arachno and nido {CB9} monocarbaboranes. Polyhedral contraction promoted by $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in MeOH and the crystal and molecular structure of [1-H-1,1-(PPh_3)₂-2-Ph-3-(OMe)-isocloso-1,2-OsCB₈H₇]. *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V. 6. N 12. P. 1454-1458. DOI: 10.1016/j.inoche.2003.09.009.
 13. **Коноплев В.Е., Тачаев М.В.** Взаимодействие 6-фенилнито-6-карбадекабората и арахно-6-карбадекабората тетраэтиламмония с $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Вестн. ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация.* 2014. № 4. С. 28-33.
 14. **Коноплев В.Е., Тачаев М.В.** «Полиэдрическое сжатие» клозо-карбаундекабората тетраметиламмония под действием $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Вестн. Ом. ун-та.* 2014. Т. 74. № 4. С. 65-68.
 15. **Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Zabula A.V., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T.** Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of the [2-CB₁₀H₁₁]-anion. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 390. N 1-3. P. 279-284. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.04.025.
 16. **Knoth W.H.** B₁₀H₁₂CNH₃, B₉H₉CH, B₁₁H₁₁CH, and metallo-monocarboranes. *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. N 3. P. 598-605. DOI: 10.1021/ic50097a031.
 17. **Stephenson T.A., Wilkinson G.J.** New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. N 4. P. 945-956. DOI: 10.1016/0022-1902(66)80191-4.
 18. **Коноплев В.Е., Тачаев М.В.** Аурирование С-Н и S-H кислот в условиях межфазного катализа. *Вестн. ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация.* 2016. № 3. С. 13-21.
 19. **Коноплев В.Е., Тачаев М.В.** Исследование каталитической активности комплекса 1,1,3-(PPh_3)₃-1-Н-изонидо-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ в реакциях циклопропанирования алкенов. *Вестн. ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация.* 2018. № 3. С. 13-17.
 20. **Pisareva I.V., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Balagurova E.V., Petrovskii P.V., Chizhevsky I.T.** The first 8-vertex monocarbon metallacarborane with an "isolated" boron-capped pentagonal bipyramidal cage. Synthesis and molecular structure of capped closo-2,2-(Ph_3P)₂-2-H-3,6,8-(MeO)₃- RuCB_6H_4 . *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N 21. P. 5318-5319. DOI: 10.1021/ic010216h.
 11. **Buckner S.W., Fischer M.J., Jelliss P.A., Luo R., Minter S.D., Rath N.P., Siemiarz A.** Dual fluorescence from an isonido ReIII rhenacarborane phosphine complex, [7,10- μ -H-7-CO-7,7-(PPh_3)₂-isonido-7,8,9- $\text{ReC}_2\text{B}_7\text{H}_9$]. *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. N 18. P. 7339-7347. DOI: 10.1021/ic061071n.
 12. **Konoplev V.E., Pisareva I.V., Vorontsov E.V., Dolgushin F.M., Franken A., Kennedy J.D., Chizhevsky I.T.** Ten-vertex osmamonocarboranes via arachno and nido {CB9} monocarbaboranes. Polyhedral contraction promoted by $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in MeOH and the crystal and molecular structure of [1-H-1,1-(PPh_3)₂-2-Ph-3-(OMe)-isocloso-1,2-OsCB₈H₇]. *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V. 6. N 12. P. 1454-1458. DOI: 10.1016/j.inoche.2003.09.009.
 13. **Konoplev V.E., Tachaev M.V.** Interaction of tetraethylammonium 6-phenyl-nido-6-carbadecaborate and arachno-6-carbadecaborate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Vestn. VGU. Ser.: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya.* 2014. N 4. P. 28-33 (in Russian).
 14. **Konoplev V.E., Tachaev M.V.** "Polyhedral contraction" of tetramethylammonium closo-carbaundecaborate under the action of $\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Vestn. Omsk. Un-ta.* 2014. V. 74. N 4. P. 65-68 (in Russian).
 15. **Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S., Zabula A.V., Pisareva I.V., Konoplev V.E., Chizhevsky I.T.** Experimental and theoretical study of the vibrational spectrum, structure and electron density distribution of the [2-CB₁₀H₁₁]-anion. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 390. N 1-3. P. 279-284. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.04.025.
 16. **Knoth W.H.** B₁₀H₁₂CNH₃, B₉H₉CH, B₁₁H₁₁CH, and metallo-monocarboranes. *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. N 3. P. 598-605. DOI: 10.1021/ic50097a031.
 17. **Stephenson T.A., Wilkinson G.J.** New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. N 4. P. 945-956. DOI: 10.1016/0022-1902(66)80191-4.
 18. **Konoplev V.E., Tachaev M.V.** Auration of C-H and S-H acids under interphase catalysis conditions. *Vestn. VGU. Ser.: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya.* 2016. N 3. P. 13-21 (in Russian).
 19. **Konoplev V.E., Tachaev M.V.** Investigation of catalytic activity of complex 1,1,3-(PPh_3)₃-1-Н-изонидо-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ in the reactions of alkene cyclopropanation. *Vestn. VGU. Ser.: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya.* 2018. N 3. P. 13-17 (in Russian).
 20. **Pisareva I.V., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Balagurova E.V., Petrovskii P.V., Chizhevsky I.T.** The first 8-vertex monocarbon metallacarborane with an "isolated" boron-capped pentagonal bipyramidal cage. Synthesis and molecular structure of capped closo-2,2-(Ph_3P)₂-2-H-3,6,8-(MeO)₃- RuCB_6H_4 . *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. N 21. P. 5318-5319. DOI: 10.1021/ic010216h.

Поступила в редакцию 07.10.2019

Принята к опубликованию 10.03.2020

Received 07.10.2019

Accepted 10.03.2020